

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 553 937

②1 N° d'enregistrement national :

83 16681

⑤1 Int Cl^a : H 01 M 4/96.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20 octobre 1983.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : SCHWOB Yvan Alfred. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Yvan Alfred Schwob.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 17 du 26 avril 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Electrode en carbone lié par une résine thermoplastique.

⑤7 L'objet de l'invention concerne une électrode en carbone pour piles sèches, de résistivité inférieure à 0,05 ohm/cm et de résistance à la flexion supérieure à 25 MPa, caractérisée en ce que le carbone est lié au moyen d'une résine thermoplastique. Cette électrode est obtenue par extrusion d'un mélange de fines particules de carbone et d'une résine thermoplastique finement divisée servant de liant. Habituellement, le mélange contient au moins 80 parties en poids de carbone pour 20 parties en poids au plus de résine thermoplastique..

FR 2 553 937 - A1

La présente invention concerne une électrode conductrice de courant pour piles sèches, constituées par du carbone lié au moyen d'une résine thermoplastique. L'invention concerne également le procédé de fabrication par extrusion de cette électrode.

Les électrodes pour piles sèches sont habituellement constituées de carbone seul aggloméré ou de carbone associé à une résine thermodurcissable utilisée comme liant.

Les électrodes ne contenant que du carbone sont fabriquées par mélange intime de poudre de carbone avec un liant à base de brai ou de goudron. Ce mélange mis en forme par passage sous haute pression à travers une filière est soumis à une température de 1 100 à 1 200°C sous atmosphère inerte de façon à provoquer la carbonisation du liant. Le matériau obtenu selon ce traitement se présente sous forme de jonc qui est ensuite usiné au diamètre désiré, puis découpé en éléments de longueur déterminée. Cette technique permet d'obtenir des électrodes aux propriétés requises pour leur emploi dans les piles sèches, en particulier une résistivité inférieure à 0,05 ohm/cm et une résistance à la flexion supérieure à 25 MPa. Un tel procédé présente cependant l'inconvénient d'être très onéreux du fait : des conditions de cuisson entraînant une grosse consommation d'énergie, d'une faible productivité de l'appareillage et de la nécessité d'un usinage final du matériau après cuisson.

Pour remédier à ces inconvénients, il a été proposé comme décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique 3.405.012 et 3.634.569 et dans la littérature technique, de mélanger le carbone à une résine thermodurcissable, telle qu'une résine époxy ou phénolique, et de soumettre ce mélange à une opération de cuisson dans un moule sous pression pour provoquer la polymérisation de la résine. Si cette technique permet d'obtenir des électrodes aux propriétés satisfaisantes, elle apparaît peu industrialisable, les procédés de moulage des thermodurcissables par compression, par nature discontinus, sont très lents ce qui entraîne un prix de revient prohibitif.

L'objet de la présente invention, caractérisé en ce que le carbone de l'électrode pour piles sèches est lié au moyen d'une résine thermoplastique, correspond à une électrode nouvelle, obtenue

nue selon un procédé à haut rendement, possédant les caractéristiques requises en particulier une résistivité inférieure à 0,05 ohm/cm et une résistance à la flexion supérieure à 25 MPa.

Le carbone constituant l'élément conducteur de l'électrode se trouve sous forme amorphe ou cristalline, ce peut-être par exemple du noir de carbone, du noir d'acétylène, de la poudre de charbon et/ou de coke, du graphite naturel ou artificiel, ou encore du coke de pétrole graphitisé, ces derniers types de carbone résistant particulièrement bien à la corrosion électrolytique. Les graphites de nature aciculaire sont particulièrement recommandés ; ce type de graphite permet d'obtenir une électrode de meilleure conductibilité que celle des électrodes à base d'un autre type de carbone.

Pour que les électrodes selon l'invention possèdent les caractéristiques requises, il est nécessaire qu'elles contiennent des taux très élevés de charge conductrice, c'est pourquoi il est recommandé qu'elles soient constituées d'au moins 80 parties en poids de carbone pour 20 parties en poids au plus de résine thermoplastique.

La résine thermoplastique entrant dans la composition de l'électrode peut être choisie parmi celles qui présentent un haut module de flexion. Pratiquement tous les polymères thermoplastiques extrudables conviennent comme liant du carbone, on peut par exemple citer : le polystyrène, les copolymères styrène-acrylonitrile et les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), le polychlorure de vinyle et ses copolymères, les polyméthacrylates, les polyoléfines, le polyméthylpentène, les polyesters thermoplastiques, les polyamides, les polycarbonates, les polyacétals, le polyoxyphénylène, les polysulfones, les polyfluorures de vinylidène.

Le procédé de fabrication de ces électrodes de résistivité inférieure à 0,05 ohm/cm et de résistance à la flexion supérieure à 25 MPa est caractérisé en ce que l'on extrude de fines particules de carbone en présence d'une résine thermoplastique finement divisée servant de liant.

Il est connu d'extruder des résines thermoplastiques contenant des charges et en particulier du carbone, mais dans ce

cas, afin de conserver les propriétés mécaniques des thermoplastiques le taux de charge incorporée reste limité ; dès lors les propriétés électriques du matériau thermoplastique obtenu sont insuffisantes pour son utilisation comme électrode dans les piles sèches.

Selon le procédé de la présente invention, il est possible d'extruder un mélange constitué d'une proportion fortement majoritaire de carbone et d'une faible quantité de résine thermoplastique, utilisée comme liant, dans le but d'obtenir un matériau composite possédant non seulement une résistance à la flexion supérieure à 25 MPa, mais encore une résistivité inférieure à 0,05 ohm/cm. Le matériau composite possédant les meilleures propriétés comme électrode pour piles sèches est obtenu par extrusion d'un mélange d'au moins 80 parties en poids de carbone pour 20 parties en poids au plus de résine thermoplastique.

Ce résultat surprenant est obtenu grâce non seulement au mélange intime préalable à l'extrusion du carbone et de la résine thermoplastique, mais encore à la finesse des particules des constituants du mélange. Afin d'obtenir les meilleurs résultats, il est recommandé d'extruder un mélange de carbone et de résine thermoplastique dont la granulométrie moyenne dudit mélange est inférieure ou égale à 250 microns, les granulométries moyennes respectives de chacun des deux composants étant de préférence sensiblement semblables, celle moyenne du carbone étant de 250 microns au plus.

Les mélanges carbone-résine thermoplastique sont réalisés suivant les techniques habituelles. Une possibilité consiste par exemple à mélanger les deux composants, préalablement broyés à la granulométrie choisie, au moyen d'un mélangeur classique à tonneaux ou à renversements. Il est encore possible de préparer ce mélange par malaxage à chaud du carbone et de la matière thermoplastique, à une température telle que la résine thermoplastique soit suffisamment ramollie, dans des cuves ouvertes ou fermées munies d'agitateurs robustes et efficaces tels que ceux connus sous le nom de Bambury. Le mélange ainsi obtenu est refroidi puis broyé à la granulométrie choisie.

La mise en forme des électrodes consiste à extruder

selon les techniques habituelles d'extrusion des résines thermoplastiques le mélange de carbone et de résine thermoplastique. Le mélange malaxé à chaud dans le corps de l'extrudeuse à une température inférieure à la température de décomposition de la résine thermoplastique, est poussé par la vis de l'extrudeuse à travers une filière de forme et de diamètre appropriés. Le profilé, habituellement sous forme de jonc, sortant en continu de la filière est refroidi, de préférence par passage dans un conformateur refroidi ayant également pour but de donner au profilé les dimensions périphériques souhaitées. Le profilé est ensuite tronçonné en longueurs voulues. Selon cette méthode, il est possible de fabriquer plus de 300 électrodes de 6 cm de long par minute, les vitesses d'extrusion du mélange considéré pouvant atteindre et même dépasser 20 mètres par minute dans le cas de production d'électrodes de diamètre courant.

Les exemples suivants, non limitatifs, permettent d'illustrer l'objet de l'invention.

EXEMPLE 1.

On mélange dans un mélangeur à renversement, à température ambiante, de la poudre de graphite artificiel de granulométrie moyenne 100 μ et de la poudre de polychlorure de vinyle (PVC) de granulométrie voisine. On réalise de cette façon une série de mélanges contenant diverses proportions de graphite et de PVC. Dans le tableau I sont indiquées les proportions pondérales des composants des divers mélanges.

On alimente avec chacun de ces mélanges une extrudeuse équipée d'une vis de diamètre 32 mm et chauffée électriquement à 170°C. Le graphite lié par le PVC est extrudé à travers une filière cylindrique de diamètre 6 mm. Après un court refroidissement à l'air, le jonc qui sort en continu de l'extrudeuse, passe à travers un conformateur refroidi à une vitesse de 5 mètres par minute, puis dans un dispositif de tirage qui le conduit dans un appareil à découper, d'où il sort sous forme de bâtonnets de 6 cm de longueur.

On prélève à la sortie, les bâtonnets sur lesquels sont effectuées les mesures de résistivité et de résistance en flexion qui figurent dans le tableau I.

TABLEAU I

Mélanges	Compositions pondérales		Résistivité	Résistance
	PVC	Graphite	en ohm/cm	en flexion-MPa
1	20	80	0,35	35
2	18	82	0,22	32
3	16	84	0,10	30
4	15	85	0,04	29

Les valeurs de résistivité et de résistance en flexion sont des moyennes obtenues sur 10 électrodes.

EXEMPLE 2.

On mélange dans un mélangeur du type Bambury de la poudre de coke de pétrole broyé à une granulométrie moyenne inférieure à 100 μ et de la poudre d'ABS de qualité standard, de granulométrie voisine. L'opération de mélange est réalisée à une température de 190°C et le mélange obtenu est broyé et tamisé pour obtenir une granulométrie moyenne de 100 μ .

On prépare de cette façon une série de mélanges dont les proportions pondérales des composants se trouvent dans le tableau II.

On alimente avec chacun de ces mélanges une extrudeuse équipée d'une vis de diamètre 32 mm et d'une filière à 2 sorties cylindriques de 6 mm de diamètre. Après calibrage et refroidissement, le profilé est découpé en bâtonnets de 6 cm de longueur, avec un débit variant de 150 à 250 bâtonnets par minute suivant les compositions.

Les valeurs de résistivité et de résistance en flexion sont indiquées dans le tableau II :

Mélanges	Compositions pondérales		Résistivité	Résistance
	ABS	Coke broyé	en ohm/cm	en flexion-MPa
5	25	75	0,60	33
6	20	80	0,32	30
7	18	82	0,18	28
8	15	85	0,04	26
9	14	86	0,03	24

EXEMPLE 3.

Dans les conditions de l'exemple 1, on prépare et on extrude des mélanges de 85 parties en poids de poudre de graphite artificiel de granulométrie moyenne 100 μ et de 15 parties en poids de divers polymères de granulométrie moyenne 100 μ dont la nature est indiquée dans le tableau III.

Sur les bâtonnets, prélevés en fin d'opération, sont effectuées les mesures de résistivité et de résistance en flexion qui figurent dans le tableau III.

TABLEAU III

Mélanges	Nature du polymère	Résistivité en ohm/cm	Résistance en flexion-MPa
10	- PVC	0,04	29
11	- ABS	0,04	26
12	- Polyéthylène basse pression	0,03	18
13	- Polypropylène	0,035	20
14	- Polystyrène	0,045	28

EXEMPLE 4.

On procède au montage de piles sèches du type Leclanché, en utilisant des électrodes fabriquées suivant l'exemple 2, mélange n° 8. On mesure, comparativement à des piles sèches montées avec des électrodes traditionnelles en graphite, la tension à vide et la tension en charge sur une résistance de 2,5 ohms. Les résultats figurent dans le tableau suivant :

5

	:	Electrodes	:	Electrodes
	:	traditionnelles	:	selon l'exemple 2
	:	en graphite	:	mélange n° 8
	:	-----	:	-----
- Tension à vide E	:		:	
en volt	:	1,81	:	1,81
- Tension U sur	:		:	
2,50 ohms en V ...	:	1,48	:	1,46
- Résistance interne	:		:	
en ohm	:	0,56	:	0,59

REVENDICATIONS

1) Electrode en carbone pour piles sèches, de résistivité inférieure à 0,05 ohm/cm et de résistance à la flexion supérieure à 25 MPa, caractérisée en ce que le carbone est lié au moyen d'une résine thermoplastique.

2) Electrode selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle contient au moins 80 parties en poids de carbone pour 20 parties en poids au plus de résine thermoplastique.

3) Electrode selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisée en ce que le carbone se trouve sous forme graphite.

4) Electrode selon la revendication 3 caractérisée en ce que le graphite est sous forme aciculaire.

5) Electrode selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que la résine thermoplastique est choisie parmi : le polystyrène, les copolymères styrène-acrylonitrile, les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène, le polychlorure de vinyle et ses copolymères, les polyméthacrylates, les polyoléfines, le polyméthylpentène, les polyester thermoplastiques, les polyamides, les polycarbonates, les polyacétals, le polyoxyphénylène, les polysulfones, les polyfluorures de vinylidène.

